

PAT-NO: JP02001129402A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001129402 A

TITLE: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

PUBN-DATE: May 15, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANADA, HIROSHI	N/A
NAKAYAMA, OSAMU	N/A
TASHIRO, KEISUKE	N/A
IWACHIDO, KINICHI	N/A
WATANABE, TETSUYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MOTORS CORP	N/A

APPL-NO: JP11370358

APPL-DATE: December 27, 1999

INT-CL (IPC): B01J023/58, B01D053/94 , B01J029/068 , B01J033/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the deterioration of the durability and exhaust gas purifying capacity of a catalyst for purifying exhaust gas by restraining that an absorbent added to a catalyst layer penetrates into a catalyst support and the absorbent vaporizes and scatters from the catalyst.

SOLUTION: A zeolite, silica or titania layer 50 is formed between the catalyst layer 30 to which the absorbent is added and the catalyst support 10. The movement of the absorbent from the layer 30 to the support 10 is restrained by the layer 50 even when the catalyst is used over a long time at high temperature.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-129402

(P2001-129402A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51)Int.Cl.⁷
B 0 1 J 23/58
B 0 1 D 53/94
B 0 1 J 29/068
33/00

識別記号
Z A B

F I
B 0 1 J 23/58
29/068
33/00
B 0 1 D 53/36

テ-73-ド*(参考)
A 4 D 0 4 8
Z A B A 4 G 0 6 9
B
1 0 2 D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-370358
(22)出願日 平成11年12月27日(1999.12.27)
(31)優先権主張番号 特願平11-234359
(32)優先日 平成11年8月20日(1999.8.20)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006286
三菱自動車工業株式会社
東京都港区芝五丁目33番8号
(72)発明者 棚田 浩
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内
(72)発明者 中山 修
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内
(74)代理人 100090022
弁理士 長門 侃二

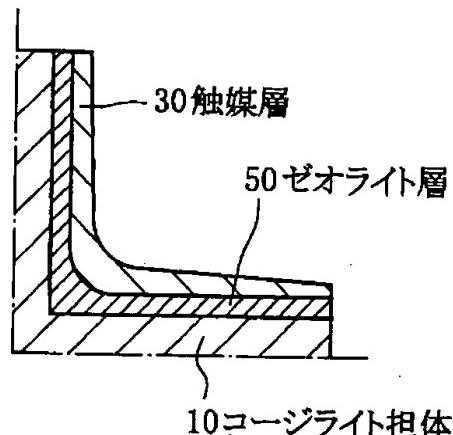
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【課題】 排ガス浄化用触媒において、触媒層に添加された吸蔵剤の担体内への浸透や吸蔵剤の触媒からの蒸発、飛散を抑制し、触媒の耐久性および排ガス浄化能力の低下を防止する。

【解決手段】 吸蔵剤が添加された触媒層(30)と担体(10)との間にゼオライト層(50)またはシリカ層またはチタニア層が形成される。触媒を長時間にわたって高温下で使用した場合にも、触媒層(30)から担体(10)への吸蔵剤の移動がゼオライト層(50)またはシリカ層またはチタニア層により抑制される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体と触媒層とを含み、この触媒層にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つを吸蔵剤として添加してなる排ガス浄化用触媒において、

触媒中に抑制層を設けて上記触媒における上記吸蔵剤の移動を抑制することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 上記担体と上記触媒層との間および上記触媒層中或いは上記触媒層の外面の少なくとも一ヶ所に上記抑制層を形成したことを特徴とする請求項第1項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 上記抑制層が、IV族、V族及びVI族の遷移元素ならびにIV族、V族及びVI族の典型元素から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む酸性酸化物と、上記少なくとも一つの酸性物質を含む複合酸化物と、窒素酸化物と上記吸蔵剤との反応性を阻害しない材料と、還元物質を吸着する材料とからなる群から選択される一つ以上の材料から構成されることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 上記抑制層がゼオライトからなることを特徴とする請求項第1項または第2項に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 上記吸蔵剤はカリウムを含み、上記担体は多孔質担体からなることを特徴とする請求項第1項ないし第4項のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 上記抑制層は、酸性度の高い層、比表面積の高い層、結晶格子の小さい層、分子量の大きい元素化合物からなる層、或いは、塩基性度の高い層のいずれか一つで構成されることを特徴とする請求項第1項、第2項または第5項に記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排ガス浄化用触媒に関し、特に、耐久性および排ガス浄化性能に優れた排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【関連する背景技術】リーンバーンエンジンや筒内噴射式エンジン等の希薄燃焼式エンジンは、燃費特性や排ガス特性の向上のため、所定運転域では理論空燃比よりも燃料希薄側のリーン空燃比で運転される。リーン空燃比運転が行われる間は、排ガス中のNO_x（窒素酸化物）を三元触媒によって十分に浄化することができないことから、酸化雰囲気において排ガス中のNO_xを吸蔵するNO_x触媒を装備し、この触媒に吸蔵されたNO_xを還元雰囲気でN₂（窒素）に還元させることにより、大気へのNO_x排出量を低減させることが知られている。この種の吸蔵型リーンNO_x触媒において、例えば特開平9-85093号公報に記載のように、カリウム（K）をNO_x吸蔵剤として添加してNO_x吸蔵性能を向上す

るようとしたものがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、吸蔵剤たとえばカリウムを添加したNO_x触媒を長時間にわたって高温下におくと、触媒にクラックが発生することがあり、NO_x触媒の耐久性低下の原因になっている。NO_x触媒におけるクラック発生の原因を究明するべく、本発明者らは、ハニカム型のコーナーライト担体に担持した触媒層にカリウムを吸蔵剤として添加してなるNO_x触媒を製造し、このNO_x触媒を装備したエンジンの台上試験ならびにこの種のエンジンを搭載した車両の走行試験を行った。台上試験や実車走行試験では、NO_x触媒が相当な時間にわたって650°C以上という高温に曝されるような条件でエンジンや車両を運転した。そして、運転終了後にNO_x触媒の切断面における元素分析をEPMA法（電子線プローブ微小部分分析法）により実施し、触媒のコーナーライト（Mg₂A₁₄S₁₅O₁₈）層中にカリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素及び酸素の化合物KMg₄A₁₉S₁₉O₃₆やカリウム、アルミニウム、珪素及び酸素の化合物KA₁S₁O₄が存在することを確認した。

【0004】上記の実験によれば、NO_x触媒が高温に曝されると、触媒層（ウォッシュコート）に添加されたカリウムがコーナーライト担体内に浸透し、高温雰囲気下においてカリウムがコーナーライトと反応して上記の化合物を形成するものと考えられる。ここで、カリウムの化合物はその水溶性が高く且つその融点が低いことからコーナーライト担体へカリウムが浸透し易いと解される。そして、コーナーライトと熱膨張率を異にする化合物がコーナーライト担体中に形成されると、触媒使用中および使用前後における触媒温度の変化に伴ってコーナーライト担体にクラックが発生してNO_x触媒の強度が低下することになる。

【0005】上述のように、カリウム等を吸蔵剤として含むNO_x触媒は酸化雰囲気下で使用される。この酸化雰囲気では、吸蔵剤と排ガス中の窒素成分や硫黄成分との化学反応により吸蔵剤の硝酸塩や硫酸塩が形成され、NO_x吸蔵能力が低下する。この場合、NO_x触媒まわりに還元雰囲気を形成して硝酸塩や硫酸塩を分解することにより吸蔵能力を回復可能であるが、この様な対策を講じても、NO_x触媒を高温下で長時間使用すると浄化性能が低下することがある。

【0006】本発明者が行った下記実験の結果からみて、浄化性能低下原因の一つは、高温下において吸蔵剤がNO_x触媒から徐々に蒸発、飛散して触媒内の吸蔵剤のかなりの部分が消失することにあると考えられる。即ち、本発明者は、カリウムを吸蔵剤として含む触媒層をコーナーライト担体に担持してなるNO_x触媒を製作し、未使用のNO_x触媒におけるカリウム含有率をXRF法（蛍光X線分光分析法）で求め、次に、この触媒を高温

下で長時間（例えば850°Cで32時間）にわたって使用した後に触媒のカリウム含有率を求め、更に、使用前後におけるカリウム含有率の差を当初のカリウム含有率で除してカリウム消失量を求めた。この結果、カリウム消失量は数十%ないし50%に及ぶことが分かった（図6を参照）。

【0007】そこで、本発明は、吸蔵剤の消失による排ガス浄化性能の悪化度合いを大幅に低減可能な排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、触媒層に吸蔵剤を添加してなる排ガス浄化用触媒に、吸蔵剤の移動を抑制する材料からなる抑制層を設けて、触媒における吸蔵剤の移動を抑制することを特徴とする。本発明において、排ガス浄化用触媒が高温に晒された場合に触媒内を移動する吸蔵剤は、抑制層により移動が抑制される。抑制層は層状をなすものであり、この様な抑制層の形成形態は吸蔵剤の移動の抑制に大きく寄与し、触媒からの吸蔵剤の蒸発、飛散による吸蔵剤の消失ひいては触媒の排ガス浄化性能の低下が防止される。

【0009】本発明において、好ましくは、抑制層は酸点を有する材料により構成される。この場合、触媒内を移動する吸蔵剤は、抑制層の構成材料が有する酸点において捕捉されて固定されるものと解され、触媒における吸蔵剤の移動を効果的に抑制できる。本発明において、好ましくは、抑制層は、担体と触媒層との間および触媒層の外側の少なくとも一方に形成される。

【0010】担体と触媒層との間に設けた場合、例えば担体を抑制層で被覆した場合、触媒層に添加された吸蔵剤の担体内への浸入が、触媒層と担体との間に層状をして設けられた抑制層によって確実に阻止される。そして、抑制層により担体内への吸蔵剤の浸入が抑制されるので、吸蔵剤を構成する材料の組成成分と担体の組成成分との反応による化合物の形成が抑制され、この化合物の形成に起因する担体でのクラック発生ひいては触媒の耐久性低下が防止される。また、抑制層を触媒層の外側に形成した場合、触媒層からの吸蔵剤の蒸発、飛散が、触媒層の外側に層状をして設けた抑制層によって確実に阻止される。なお、本発明の触媒は複数の触媒層を備えたものでも良く、この場合、触媒層の配置に応じて一つまたは2つ以上の抑制層が触媒中の適宜の位置に配される。

【0011】一般に、多数のセルからなる担体に触媒層を担持してなる触媒では、担体表面からの触媒層の剥離防止等の、触媒に課せられる機械的、物理的または化学的な要件を満たすため、担体の各セルのコーナー部では触媒層の層厚を厚くしており、従って、コーナー部付近で触媒層は深層部を有することになる。既に述べたように、触媒層内の吸蔵剤と燃料中の硫黄成分との反応により生成される硫酸塩を分解して吸蔵性能を回復させるべ

く排気空燃比をリッチ化するなどして還元雰囲気を形成するが、触媒層の深層部ではガス拡散が悪いので硫酸塩の分解は困難であり、硫酸塩の粒子成長が進行し易く、これに伴う吸蔵剤の消費によってNOx吸蔵性能が低下する。

【0012】この点、担体と触媒層との間や触媒層の外側に抑制層を形成してなる本発明の好適態様では、担体コーナー部の触媒層を厚くすべきとの要件が緩和され、触媒層の層厚が全体として均一にできて触媒層でのガス

10 拡散が促進され、硫酸塩の成長に伴う吸蔵剤の消費量が少なくなる。本発明において、好ましくは、抑制層は、酸性物質を含む複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一つの材料から構成される。酸性物質を含む複合酸化物の各々は、IV族、V族およびVI族の遷移元素ならびにIV族、V族およびVI族の典型元素からなる群から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む。

【0013】この好適態様では、吸蔵剤固定能力および熱安定性に富む酸性酸化物や複合酸化物により、触媒の排ガス浄化性能低下の防止および耐久性向上が図られる。たとえば、複合酸化物は酸点が発現する組合せの酸化物から構成される。より好ましくは、少なくとも一つの酸性物質は、酸性物質と吸蔵剤との反応性を考慮して選択される。例えば、吸蔵剤がカリウムの場合、シリカやタンクステンを酸性物質として含む酸性酸化物や複合酸化物を用いるのが良い。

【0014】好ましくは、抑制層は、NOxと吸蔵剤との反応性を阻害しない材料からなる。この場合、触媒上の吸蔵剤の移動を抑制する作用が抑制層により奏されると共に、吸蔵剤のNOx吸蔵作用が良好に奏される。

30 或いは、抑制層は、還元物質（たとえば、HCなどの還元ガス）を吸着する材料からなる。この場合、抑制層の還元物質吸着能により抑制層中に捕捉された還元物質により、触媒層内や抑制層内の硫酸塩や硝酸塩が分解され、NOx吸蔵性能が回復する。

【0015】好ましくは、抑制層はゼオライトからなる。ゼオライトを抑制層として備えた触媒によれば、既に述べた好適態様の利点と同様の利点が奏される。すなわち、ゼオライトはカチオン交換能と分子ふるい作用を有し、吸蔵剤を固定する能力およびHCを吸着する能力に優れる。触媒内を移動する吸蔵剤は、高温の水蒸気存在下においてイオン化された状態になることがあり、ゼオライト上の酸点のカチオン交換能によりイオンとして固定される（図5を参照）。また、ゼオライトは、三次元網目状構造をもち、高い比表面積を有する。吸蔵剤は、この様な構造のゼオライト上で高分散化するので、特にゼオライトを触媒層と担体との間に設けた場合、吸蔵剤は担体内へ浸入し難くなる。更に、ゼオライトはHC吸着能（より一般的には還元物質吸着能）に優れる。

内燃機関がリーン運転状態にあっても排ガスには僅かなHCが含まれ、ゼオライト上に吸着されたHCによって

吸蔵剤の硝酸塩や硫酸塩の分解が促進される。すなわち、リーン運転中においても、HC吸着能を有するゼオライトからなる抑制層は、排ガス中に含まれる僅かなHCを利用して吸蔵剤の硝酸塩や硫酸塩を連続的に分解し、触媒のNO_x吸蔵性能の回復に寄与する。

【0016】本発明において、抑制層を構成するゼオライトとして、MFI型、Y型、X型、モルデナイト、フェリエライトなどの種々のタイプのゼオライトを使用可能であるが、吸着HC種との構造関連性を考慮して、排ガス組成に適合するものを選択することが好ましい。また、ゼオライトのカチオン交換能及び耐熱性能は、ゼオライトの組成成分に依存する。すなわち、カチオン交換能はゼオライトでのSiO₂/Al₂O₃比に反比例し、耐熱性はこの比に比例する。従って、例えば、上記の比ができるだけ大きくすることにより触媒の耐熱性向上を図ることができる。また、上記の比を小さくすることにより触媒の高温下での長時間運転に伴う吸蔵剤の消失量を低減して吸蔵性能を維持できる。

【0017】好ましくは、抑制層は、触媒物質たとえば貴金属を含まない。この場合、抑制層内では触媒物質による触媒作用は奏されず、抑制層に固定された吸蔵剤と排ガス中のSO_xとの化学反応が生じ難くなるため、この化学反応に伴う吸蔵剤の消費が少なくなり、触媒のNO_x吸蔵性能が維持される。本発明において、好ましくは、吸蔵剤はカリウムを含み、担体は多孔質担体からなる。カリウムの添加により触媒のNO_x吸蔵能力が向上する。また、多孔質担体の使用により排ガスの圧力損失が低下すると共に排ガスが触媒層に良好に接触して排ガス浄化が良好に行われる。その一方で、多孔質担体を有する触媒では、高温の水蒸気を含む排ガスの流通が良くなつて吸蔵剤の移動や蒸発、飛散が生じ易くなるが、本発明では抑制層によってこれが防止される。

【0018】好ましくは、上記抑制層は、酸性度の高い層、比表面積の高い層、結晶格子の小さい層、分子量の大きい元素化合物からなる層、或いは、塩基性度の高い層のいずれか一つで構成される。好ましくは、酸性度の高い層は、触媒層のカリウムとの反応性が高い酸性材料たとえば珪素酸化物を含む。比表面積の高い層は、比表面積の高い材料たとえばゼオライトを含む。分子量の大きい元素化合物からなる層は、例えば分子量が大きく且つ安定な塩基材料たとえば硫酸バリウム(BaSO₄)から構成される。また、塩基性度の高い層は、たとえば酸化バリウム(BaO)などの塩基材料からなる。

【0019】上記の好適態様によれば、多孔質担体へのカリウムの浸透が、下記のメカニズムによって抑制されるものと考えられる。すなわち、抑制層が酸性度の高い層から構成されている場合、カリウムは酸性度の高い層と反応して多孔質担体の表面に到達する前に消費されるものと解される。また、比表面積の高い層からなる抑制層の内部ではカリウムが高分散し、結晶格子の小さい層

からなる抑制層はカリウムの移動を阻止するものと解される。分子量の大きい元素化合物からなる抑制層の場合、多孔質担体へのカリウムの浸透経路が少なくなるものと考えられる。そして、塩基性度の高い抑制層の場合には、この層がカリウムと同一の性質を有することから、カリウムが抑制層に近づくと反発を受け、多孔質担体へのカリウムの誘導性が低下するものと解される。

【0020】上記のようにして多孔質担体へのカリウムの浸透が抑制されて排ガス浄化触媒の耐久性向上が図られる。また、カリウムを消費せずにその浸透を抑制可能な抑制層の場合、カリウムの消費によるカリウムのNO_x浄化作用の低下を来すことなく、排ガス浄化用触媒の排ガス浄化性能が好適に維持される。本発明の排ガス浄化用触媒の耐久性および吸蔵剤消失防止能力を評価するため、その一例としてカリウムを含む吸蔵剤を添加した触媒層とコージライト担体との間にゼオライトを抑制層として設けてなるNO_x触媒を製作し、未使用のNO_x触媒におけるカリウム含有率をXRF法で求めた。また、NO_x触媒をエンジンに搭載して台上試験や実車走行試験に供し、これにより高温下で長時間(例えば850°Cで32時間)にわたって使用したNO_x触媒のカリウム含有率を求め、使用前後におけるカリウム含有率の差を当初のカリウム含有率で除したものをカリウム消失量として求めた。この結果、触媒層を担体に担持した触媒では数十%ないし50%に及ぶカリウム消失量が、本発明の触媒では十数%程度に抑制されることが分かった。この実験結果(図6)は、吸蔵剤であるカリウムの触媒からの消失量が本発明により大幅に低減されることを示す。

【0021】また、本発明による上記NO_x触媒を台上試験や実車走行試験に供した後でその切断面に関してEPMA法により元素分析した。この結果、コージライト担体内部のカリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素及び酸素の化合物やカリウム、アルミニウム、珪素及び酸素の化合物の存在量は、コージライト担体の表面に単に触媒層を形成してなる触媒の場合に比べ相当に少ないことが認められた。

【0022】この実験結果は、コージライト担体(より一般的には多孔質担体)中へのカリウムの浸透が抑制層により防止されることを示す。実際、本発明の排ガス浄化用触媒は、高温下で長時間使用した場合にも、カリウムの浸透に起因した化合物の生成が防止されて多孔質担体にクラックが発生しにくく、耐久性に富む。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の第1実施形態による排気ガス浄化触媒を説明する。本実施形態の排気ガス浄化触媒は、多数のセルからなるハニカム(モノリス)型のコージライト担体を有するNO_x触媒として構成されている。図1はコージライト担体の一つのセルの一部を示し、コージライト担体10のセルは例えば四角形状

に形成されている。コーナライト担体10の表面にはシリカ層20が被覆され、また、シリカ層20の表面に触媒層30が担持されている。そして、触媒層30には、カリウム(K)およびバリウム(Ba)がNOx吸蔵剤として添加されている。シリカ層20は、コーナライト担体10(より一般的には多孔質担体)へのカリウムの浸透を抑制する抑制層として機能する。

【0024】コーナライト担体10は、たとえば、アルミニナ源の粉末、シリカ源の粉末およびマグネシア源の粉末を、アルミナ、シリカ、マグネシアの割合がコーナライト組成になるように混合したものを水に分散させ、その固形分をハニカム状に成形し、このハニカム成形体を焼成したものである。シリカ層20は、例えば以下のようにして、コーナライト担体10の表面に形成される。まず、珪素化合物の水溶性塩を水で希釈して所定濃度の水溶液を調製し、この水溶液中にコーナライト担体10を浸漬する。珪素化合物の塩の水溶液は、コーナライト担体10の吸水性によってコーナライト担体10の表面や表層中に吸収される。その後、コーナライト担体10を乾燥させて水分を蒸発させ、珪素化合物の塩をコーナライト担体10の表面や表層中に吸着させる。次に、コーナライト担体10を加熱すると、珪素化合物の塩が分解し、コーナライト担体10の表面にシリカ層20が形成される。すなわち、コーナライト担体10がシリカ層20により被覆される。

【0025】シリカ層20の形成に用いられる珪素化合物の塩の水溶液の適正な濃度は、主としてコーナライト担体10の吸水特性に応じて変化する。そこで、コーナライト担体の表層部分についてEPMA法などによる元素分析を行って、水溶液濃度と被覆状態との関係を予め確認しておくことが好ましい。この様に珪素化合物の塩の水溶液の最適濃度を予め求めることにより、コーナライト担体と触媒層との接着性ならびにシリカ層のカリウム浸透抑制効果を担保する最適な被覆状態を得ることができる。

【0026】触媒層30は、例えば以下のようにして、シリカ層20の表面に形成される。まず、プラチナなどの貴金属とカリウムなどのアルカリ金属とバリウムなどのアルカリ土類金属とを主成分とする粉末を含むスラリーが調製される。次いで、シリカ層20を形成済みのコーナライト担体10を上記のスラリー中に浸漬し、これを乾燥後に焼成する。

【0027】以上のようにして、シリカ層20を介してコーナライト担体10に触媒層30をコーティングしてなるNOx触媒を得る。従来公知のように、このNOx触媒は、たとえば緩衝材を介してケースに収容され、希薄燃焼内燃機関の排気管内に配置される。このNOx触媒によれば、リーン空燃比での機関運転中に排ガス中のNOxが、触媒層30に分散された触媒種の作用下で硝酸塩の形で吸蔵される。また、リッチ空燃比での機関運

転中には硝酸塩が分解され、吸蔵されていたNOxが窒素に還元されてNOx触媒から大気中に放出される。

【0028】この様なNOx触媒を装備した内燃機関を長時間運転すると、NOx触媒は長時間にわたって高温に晒される。この場合、カリウムが添加された触媒層をコーナライト担体にコーティングしてなる従来のNOx触媒にあっては、既に述べたようにカリウムがコーナライト担体中へ移動して担体中の珪素などと反応して化合物を生成し、コーナライト担体にクラックが発生してNOx触媒の耐久性を損なうことになる。これに対して、本実施形態のNOx触媒では、EPMA法による元素分析によれば、NOx触媒を長時間にわたって高温下で使用した場合にも、触媒層30に添加されたカリウムとコーナライト担体10のシリカ成分との化合物の生成が抑制されることが明らかになった。この理由は、触媒層30からコーナライト担体10へのカリウムの移動がシリカ層20により阻止されるものと考えられる。この様にコーナライト担体10と熱膨脹率を異にする化合物がコーナライト担体10中で生成しないことから、化合物の生成に起因するコーナライト担体10でのクラック発生が防止される。

【0029】以下、本発明の第2実施形態による排気ガス浄化触媒を説明する。図3に示すように、本実施形態の排気ガス浄化触媒は、第1実施形態のものに比べて、シリカ層20に代えて、二酸化チタン(TiO₂)を主成分とするチタニア層40を抑制層として形成した点が異なる。その他の点については第1実施形態のものと同一構成であり、この排気ガス浄化触媒は第1実施形態のものと略同様の方法で製造できる。

【0030】チタニア層40をコーナライト担体10と触媒層30との間に形成してなる本実施形態の排気ガス浄化触媒においても、EPMA法による元素分析によれば、長時間にわたる高温下での使用した場合にも触媒層30に添加されたカリウムのコーナライト担体10中への浸透が防止されることが分かった。この様に、カリウムの浸透が防止されるため、この排ガス浄化触媒は耐久性に富む。また、本実施形態によるNOx触媒では、触媒層30からのカリウムの損失が低減される。この理由もシリカ層と同様と考えられる。

【0031】以下、本発明の第3実施形態による排気ガス浄化触媒を説明する。図4に示すように、本実施形態の排気ガス浄化触媒は、第1実施形態のものに比べて、シリカ層20に代えて、ゼオライト層50を抑制層として形成した点が異なる。その他の点については第1実施形態のものと同一構成であり、この排気ガス浄化触媒は第1実施形態のものと略同様の方法で製造できる。

【0032】なお、コーナライト担体10へのゼオライト層50の形成にあたり、第1実施形態の場合と同様にゼオライト構成成分を水系分散剤に分散させても良いが、有機性分散剤に分散させるようにしても良い。ま

た、接着剤としてシリカ、アルミナ等の水和物の水中分散品（ゾル）や帶電分散溶液（コロイド）を用いることもできる。

【0033】ゼオライト層50を抑制層として備えた本実施形態の触媒において、ゼオライト層50はカチオン交換能を備える酸点を有し、吸蔵剤（本実施形態ではカリウム）を固定する能力に優れる。触媒内を移動する吸蔵剤は、高温の水蒸気存在下においてイオン化された状態になることがあり、図5に模式的に示すように、吸蔵剤たとえばカリウムは、ゼオライト層50上の酸点のカチオン交換能によりイオンとして固定される。また、ゼオライト層50は、三次元網目状構造をもち、高い比表面積を有する。カリウムは、この様な構造のゼオライト上で高分散されるので、コーボライト担体10内へ浸入し難くなる。更に、ゼオライト層50は、還元物質（たとえばH_C等の還元ガス）を吸着する能力に優れる。内燃機関がリーン運転状態にあっても排ガスには僅かなH_Cが含まれ、H_C吸着能を有するゼオライト層50上に吸着されたH_Cによってカリウムの硝酸塩や硫酸塩の分解が促進される。すなわち、リーン運転中においても、ゼオライト層50は、排ガス中に含まれる僅かなH_Cを利用して硝酸塩や硫酸塩を連続的に分解して、触媒のNO_x吸蔵性能の回復に寄与する。

【0034】本実施形態のゼオライト層50は、触媒物質たとえばPt等の貴金属を含まず、従って、ゼオライト層50内ではPtなどによる触媒作用は奏されず、ゼオライト層50に固定されたカリウムと排ガス中のSO_xの化学反応が生じ難くなるため、この様な化学反応に伴う吸蔵剤の消費が少なくなり、触媒のNO_x吸蔵性能が維持される。

【0035】ゼオライト層50は、MFI型、Y型、X型、モルデナイト、フェリエライトなどの種々のタイプのゼオライトを用いて構成可能である。この際、吸着H_C種との構造関連性を考慮して、排ガス組成に適合するタイプのゼオライトが選択される。また、ゼオライトのカチオン交換能は、ゼオライトでのSiO₂/Al₂O₃比に反比例し、その耐熱性はこの比に比例する。本実施形態では、耐熱性向上のため、上記の比ができるだけ大きくなるようにしている。なお、SiO₂/Al₂O₃比が小さくなるようにゼオライト組成成分を調整することにより、ゼオライトの吸蔵剂捕捉能力を増大可能であり、この場合、高温下の長時間使用による吸蔵剤の消失量が低減する。

【0036】ゼオライト層50をコーボライト担体10と触媒層30との間に形成してなる本実施形態の排ガス浄化触媒の耐久性および吸蔵剤消失防止能力を評価するため、カリウムを含む吸蔵剤を添加した触媒層とコーボライト担体との間にゼオライトを抑制層として設けてなるNO_x触媒を製作し、未使用のNO_x触媒におけるカリウム含有率をXRF法で求めた。また、NO_x触媒

をエンジンに搭載して台上試験や実車走行試験に供し、これにより高温下で長時間（例えば850°Cで32時間）にわたって使用したNO_x触媒のカリウム含有率を求め、使用前後におけるカリウム含有率の差を当初のカリウム含有率で除したものを作成消失量として求めた。

【0037】図6に、ゼオライト層50を設けた本実施形態の触媒についての実験結果を、触媒層を担体に担持した未対策の触媒、シリカ層20を設けた第1実施形態の触媒及びチタニア層40を設けた第2実施形態の触媒についての実験結果と共に示す。図6に示すように、未対策の触媒でのカリウム消失量が数十%ないし50%に及ぶのに対して、本実施形態の触媒ではこのカリウム消失量が十数%程度に抑制されることが分かった。この実験結果は、吸蔵剤であるカリウムの触媒からの消失量が大幅に低減されることを示す。第1及び第2実施形態の触媒でのカリウム消失量は20数%程度であった。

【0038】また、第1及び第2実施例の場合と同様、本実施形態の触媒を台上試験や実車走行試験に供した後でその切削面に関してEPMA法により元素分析した。この結果、長時間にわたる高温下での使用した場合にも触媒層30に添加されたカリウムのコーボライト担体10中への浸透が防止されることが分かった。本発明は、上記実施形態のものに限定されず、種々に変形可能である。

【0039】例えば、上記実施形態では、ハニカム型コーボライト担体10を担体として用いたが、本発明は、コーボライト以外の材料から成る担体を備えた排ガス浄化用触媒にも適用可能である。メタル担体を用いた場合には、担体への吸蔵剤の浸透はほとんど問題にはならないが、吸蔵剤の飛散を防止する効果が得られ、触媒の排ガス浄化性能の低下が防止される。また、ハニカム型コーボライト担体を用いる場合、コーボライト担体のセルは四角形状のものに限定されず、例えば三角形状や六角形状のものでも良い。

【0040】第1実施形態では二酸化珪素を主成分とするシリカ層20によって抑制層を構成し、第2実施形態では二酸化チタンを主成分とするチタニア層40によって抑制層を構成し、また、第3実施形態ではゼオライト層50によって抑制層を構成したが、抑制層の構成材料は二酸化珪素や二酸化チタンやゼオライトに限定されない。

【0041】すなわち、二酸化珪素に代えて、他の酸性材料を用いて、抑制層を酸性度の高い層によって構成可能である。また、二酸化チタンに代えて、バリウム(Ba)などのアルカリ金属や酸化バリウム(BaO)などの塩基材料を主成分とする塩基性度の高い層によって抑制層を構成可能である。更に、ゼオライトなどの比表面積の高い材料を主成分として含む比表面積の高い層や、分子量が大きい安定塩基材料たとえば硫酸バリウムを主

成分として含む分子量の大きい元素化合物からなる層や、結晶格子の小さい層によって、抑制層を構成しても良い。

【0042】より広義には、本発明では、酸性物質を含む酸性酸化物と、酸性物質を含む複合酸化物と、窒素酸化物と上記吸蔵剤との反応性を阻害しない材料と、還元物質を吸着する材料とからなる群から選択される一つ以上の材料を含む材料から抑制層を形成可能であり、酸性物質は、IV族、V族及びVI族の遷移元素ならびにIV族、V族及びVI族の典型元素から選択される一つ以上の材料を含むもので良い。

【0043】また、上記実施形態では、一つの抑制層20、40または50を担体10と触媒層30との間ににおいて担体10の外面に形成したが、抑制層の形成数および形成部位はこれに限定されない。例えば、一つの抑制層を触媒層30の外面に形成可能である。また、複数の触媒層を有する触媒の場合、触媒層の形成様相に応じて、担体と触媒層との間および触媒層中或いは触媒層の外面の少なくとも一ヶ所に、一つまたは2つ以上の抑制層を適宜に形成可能である。

【0044】

【発明の効果】請求項1に記載の発明に係る排ガス浄化用触媒は、触媒中に抑制層を設けて触媒における吸蔵剤の移動を抑制するようにしたので、吸蔵剤の蒸発、飛散による吸蔵剤の消失ひいては触媒の排ガス浄化性能の低下を大幅に低減できる。請求項2に記載の発明では、担体と触媒層との間および触媒層中或いは触媒層の外面の少なくとも一ヶ所に抑制層を形成したので、触媒層に添加された吸蔵剤の担体内への浸入や触媒層からの吸蔵剤の蒸発、飛散を層状をなす抑制層によって確実に阻止でき、触媒の耐久性向上や排ガス浄化性能の低下防止を図ることができる。

【0045】請求項3に記載の発明では、IV族、V族及びVI族の遷移元素や典型元素から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む酸性酸化物あるいは複合酸化物と、窒素酸化物と吸蔵剤との反応性を阻害しない材料と、還元物質を吸着する材料とからなる群から選択される一つ以上の材料から抑制層を構成するので、吸蔵剤固定能力および熱安定性に富む酸性酸化物や複合酸化物により触媒の排ガス浄化性能低下の防止および耐久性向上を図ることができ、窒素酸化物と吸蔵剤との反応性を阻害しない材料により吸蔵剤の消失を抑制しつつ、吸蔵剤のNO_x吸蔵作用による排ガス浄化を図れ、還元物質吸

着能を有する材料が捕捉した還元物質を利用して吸蔵剤を再生して排ガス浄化能力を回復できる。

【0046】請求項4に記載の発明では、抑制層をゼオライトから構成したので、ゼオライトのカチオン交換能によって触媒における吸蔵剤の移動を効果的に防止して、吸蔵剤の蒸発、飛散による吸蔵剤の消失ひいては排ガス浄化性能低下を防止できる。請求項5に記載の発明では、カリウムによる吸蔵能力の向上および多孔質担体による排ガス浄化性能の向上を図りつつ、多孔質担体を用いた場合に生じ易い吸蔵剤の担体への浸透や蒸発、飛散を抑制層により効果的に防止できる。

【0047】請求項6に記載の発明では、酸性度の高い層、比表面積の高い層、結晶格子の小さい層、分子量の大きい元素化合物からなる層、或いは、塩基性度の高い層のいずれか一つで抑制層を構成したので、吸蔵剤の移動を確実に防止できる。特に、塩基性度の高い層などから抑制層を構成した場合、触媒層からの吸蔵剤の損失を来すことなく吸蔵剤の移動を防止でき、吸蔵剤の浄化作用を維持できる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態による排ガス浄化用触媒の一つのシェルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【図2】コージライト担体の細孔内部におけるシリカ層の形成状態を説明するための模式図である。

【図3】本発明の第2実施形態による排ガス浄化用触媒の一つのシェルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【図4】本発明の第3実施形態による排ガス浄化用触媒の一つのシェルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【図5】図4に示した触媒の抑制層を構成するゼオライトのカチオン交換能によるカリウム固定作用を示す模式図である。

【図6】図4に示した触媒を高温下で長時間使用した後のカリウム含有量を、未対策の触媒、図1に示した触媒および図3に示した触媒のものと共に示す図である。

【図7】図4に示した触媒を高温下で長時間使用した後のNO_x浄化効率を、未対策の触媒、図1に示した触媒および図3に示した触媒のものと共に示す図である。

【符号の説明】

10 コージライト担体

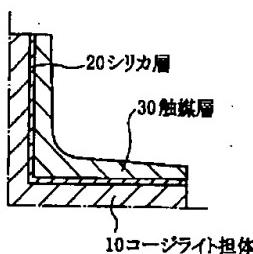
20 シリカ層

30 触媒層

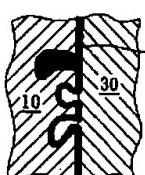
40 チタニア層

50 ゼオライト層

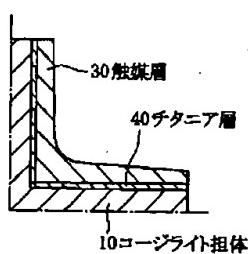
【図1】



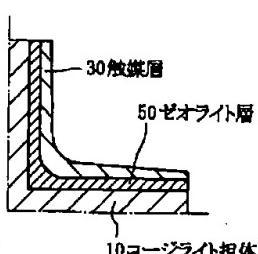
【図2】



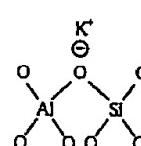
【図3】



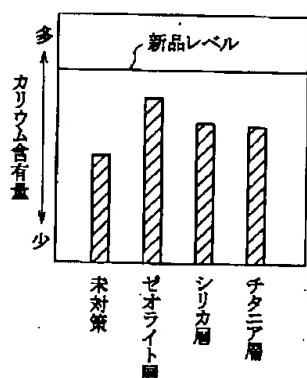
【図4】



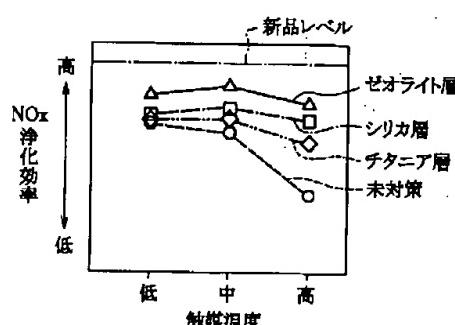
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 田代 圭介

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車

Fターム(参考) 4D048 AA06 AB01 BA03X BA03Y

BA06X BA06Y BA07X BA07Y

BA09X BA09Y BA11X BA11Y

BA14X BA14Y BA15X BA15Y

BA30X BB02 BB03 BC04

CC36 CC44 EA04

(72)発明者 岩知道 均一

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車

4G069 AA03 AA08 BA02B BA04B

BA07A BA07B BA13B BA50

BC01A BC03A BC03B BC08A

BC13B BC20A BC24A BC29A

BC49A BC53A BC57A CA03

CA13 DA06 EA19 FA06

(72)発明者 渡邊 哲也

東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車

工業株式会社内